

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月28日
Date of Application:

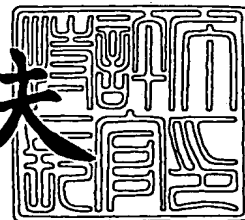
出願番号 特願2002-312938
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-312938]

出願人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2003年 8月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3065387

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04287

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 竹内 洋介

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤田 明德

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 有岡 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 松下 哲規

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

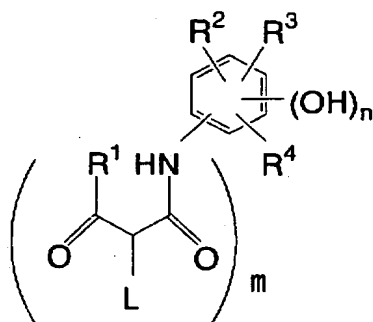
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、ジアゾ化合物と、該ジアゾ化合物と反応して発色するカップラー化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、

前記カップラー化合物として下記一般式（1）で表されるアニリド誘導体又はその互変異性体の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする感熱記録材料。

【化 1】

一般式（1）

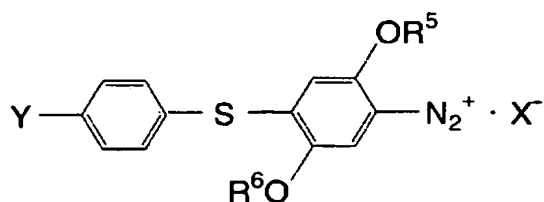


（式中、R¹はアルキル基又はアリール基を表す。R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アシルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、アリールチオ基又はアルキルチオ基を表す。Lはジアゾ化合物とカップリングする際に離脱可能な基を表す。mは1又は2を表す。nは1又は2を表す。）

【請求項 2】 前記ジアゾ化合物が下記一般式（2）で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【化 2】

一般式 (2)



(式中、Yは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R⁵及びR⁶はそれぞれ独立にアルキル基を表す。X⁻は酸アニオンを表す。)

【請求項 3】 前記ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感熱記録材料。

【請求項 4】 更に、塩基性物質を含有することを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の感熱記録材料。

【請求項 5】

前記マイクロカプセルを形成するカプセル壁が、ポリウレタン及び／又はポリウレアを構成成分として含むカプセル壁であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はジアゾ化合物の感光性を利用した記録材料に関する。更に詳しくは、発色性及び記録前保存性を改良した黄発色型の感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

感熱記録材料の高性能化に伴って、ジアゾニウム塩化合物とカプラーを用いたジアゾ感熱記録材料において、黄発色性であり、記録前保存性、発色濃度を向上した感熱記録材料が強く要請されている。

ジアゾニウム塩化合物の感光性を利用した記録材料としては大別すると湿式現

像型、乾式現像型、熱現像型の三つのタイプに分類でき、これらのタイプの中で熱現像型は湿式現像型や乾式現像型と違い現像液不要のために保守上のメリットを有している。

【0003】

一方、感熱記録材料にとって記録前保存中に地肌部が着色してきたり、発色濃度が低下してきたりすることをできるだけ抑えることも必須条件である。ここで加熱温度が低くても十分に発色して高濃度が得られるような材料を設計すると、当然のことながら記録前に室温に保存している間でも発色反応が起こる可能性があり、白くしなければならぬ地肌部が着色してくる現象として現れる。

【0004】

上述の課題に対して、カップラー化合物として特定のアニリド誘導体を用いることが提案されている。

マロン酸アニリド誘導体をカップラー化合物として用いた感光材料が提案されているが、該感光材料は保存性の向上に効果があるものの、発色濃度に関しては満足できるものではなかった（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

また、油溶性基に特定の官能基を導入したアニリド誘導体をカップラー化合物として用いた感熱記録材料が提案されされているが、該感熱記録材料は発色濃度及び地肌部の保存性に一定の効果が認められものの、更なる改善が望まれている（例えば、特許文献2～4参照。）。

このように、黄発色性を有し、記録前保存中の地肌着色を抑え、優れた発色濃度を同時に満足する感熱記録材料は未だ得られていないのが現状である。

【0006】

【特許文献1】

特公昭54-3363号公報

【特許文献2】

特開平9-160168号公報

【特許文献3】

特開平9-216468号公報

【特許文献 4】

特開平 9-216469 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事実に鑑みてなされたもので、記録前の地肌の保存性（生保存性）が改良され、発色性に優れた黄発色型のジアゾ感熱記録材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため、特にカプラー化合物、さらにジアゾ化合物に着目し、鋭意検討を行った結果、下記的手段により、得られる感熱記録材料は地肌の生保存性、発色性が改良され、黄発色性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

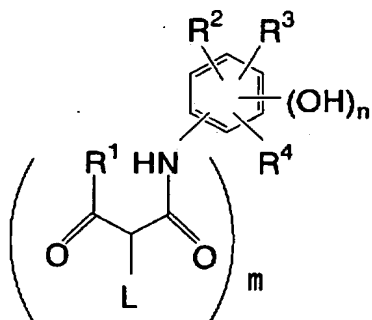
【0009】

<1> 支持体上に、ジアゾ化合物と、該ジアゾ化合物と反応して発色するカプラー化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、前記カプラー化合物として下記一般式（1）で表されるアニリド誘導体又はその互変異性体の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする感熱記録材料である。

【0010】

【化 3】

一般式（1）



【0011】

(式中、 R^1 はアルキル基又はアリール基を表す。 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アシルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、アリールチオ基又はアルキルチオ基を表す。 L はジアゾ化合物とカップリングする際に離脱可能な基を表す。 m は1又は2を表す。 n は1又は2を表す。)

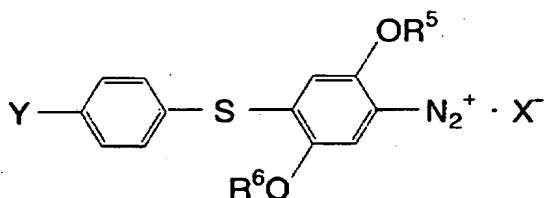
【0012】

<2> 前記ジアゾ化合物が下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする<1>に記載の感熱記録材料である。

【0013】

【化4】

一般式(2)



【0014】

(式中、 Y は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立にアルキル基を表す。 X^- は酸アニオンを表す。)

【0015】

<3> 前記ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする<1>又は<2>に記載の感熱記録材料である。

<4> 更に、塩基性物質を含有することを特徴とする<1>~<3>の何れか1つに記載の感熱記録材料。

【0016】

<5> 前記マイクロカプセルを形成するカプセル壁が、ポリウレタン及び／又

はポリウレアを構成成分として含むカプセル壁であることを特徴とする<3>又は<4>に記載の感熱記録材料である。

【0017】

【発明の実施の形態】

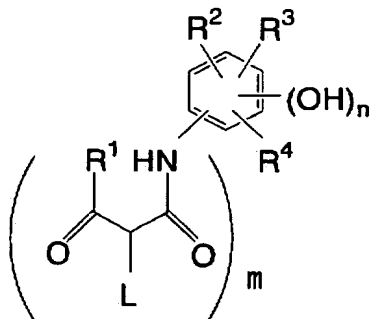
本発明の感熱記録材料は、支持体上に、ジアゾ化合物と、該ジアゾ化合物と反応して発色するカップラー化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、前記カップラー化合物として下記一般式(1)で表されるアニリド誘導体又はその互変異性体の少なくとも1種を含むことを特徴とする。

ここで、互変異性体とは、一般式(1)で表されるアニリド誘導体の異性体として存在するものであって、その両者間で構造が容易に変化し合う関係にあるものをいう。

【0018】

【化5】

一般式(1)



【0019】

一般式(1)中、 R^1 はアルキル基又はアリール基を表す。 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アシルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、アリールチオ基又はアルキルチオ基を表す。Lはジアゾ化合物とカップリングする際に離脱可能な基を表す。 m は1又は2を表す。 n は1又は2を表す。

【0020】

先ず、一般式(1)で表されるアニリド誘導体について説明する。

一般式(1)において、 R^1 で表されるアルキル基としては総炭素数1～10のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロプロピル基、1-エチルシクロプロピル基、トリフルオロメチル基等が挙げられ、効果の点からメチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロプロピル基、トリフルオロメチル基が好ましい。

【0021】

一般式(1)において、 R^1 で表されるアリール基としては総炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基等が挙げられ、効果の点からフェニル基が好ましい。

【0022】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるハロゲン原子としては塩素原子、フッ素原子、臭素原子等が挙げられ、効果の点から塩素原子が好ましい。

【0023】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアルキル基としては総炭素数1～10のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロプロピル基、1-エチルシクロプロピル基、トリフルオロメチル基等が挙げられ、効果の点からメチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロプロピル基、トリフルオロメチル基が好ましい。

【0024】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアリール基としては総炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基等が挙げられ、効果の点からフェニル基が好ましい。

【0025】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアシル基としては総炭素数2～18のアシル基が好ましく、例えばアセチル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ステアロイル基等が挙げられ、効果の点からアセチル基、ピバロイル基、オクタノイル基が好ましい。

【0026】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアルコキシ基としては総炭素数1～18のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-フェノキシエトキシ基等が挙げられ、効果の点からメトキシ基、ブトキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基が好ましい。

【0027】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアルコキシカルボニル基としては総炭素数1～19のアルコキシカルボニル基が好ましく、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、2-フェノキシエトキシカルボニル基等が挙げられ、効果の点からブトキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基が好ましい。

【0028】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアミノカルボニル基としては総炭素数1～19のアミノカルボニル基が好ましく、例えばメチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、ジブチルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、デシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、3-(4-メチルジフェニル)アミノカルボニル基、アミノカルボニル基等が挙げられ、効果の点からジメチルアミノカルボニル基、ジブチルアミノカルボニル基が好ましい。

【0029】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアシルアミノ基としては総炭素数1～18のアシルアミノ基が好ましく、例えばアセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、オクタノイルアミノ基、ステアロイルアミノ基等が挙げられ、効果の点からアセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、オクタノイルアミノ基が好ましい。

【0030】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアリールチオ基としては、総炭素数6～18のアリールチオ基が好ましく、例えばフェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基、2-クロロフェニルチオ基、4-クロロフェニルチオ基、4-ニトロフェニルチオ基、4-アセチルアミノフェニルチオ基等が挙げられ、効果の点からフェニルチオ基、トリルチオ基、4-クロロフェニルチオ基が好ましい。

【0031】

一般式(1)において、 R^2 、 R^3 及び R^4 で表されるアルキルチオ基としては、総炭素数1～12のアルキルチオ基が好ましく、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等が挙げられ、効果の点からメチルチオ基、ブチルチオ基、ドデシルチオ基が好ましい。

【0032】

一般式(1)において、Lで表されるジアゾ化合物とカップリングする際に離脱可能な基としては、水素原子、ハロゲン原子、芳香族アゾ基、酸素・窒素・硫黄もしくは炭素原子を介してカップリング位を結合するアルキル基、アリール基もしくは複素環基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アルキル・アリール若しくは複素環カルボニル基又は窒素原子でカップリング部位と結合する複素環基であり、具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくは、アリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル・アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基などがあり、これらの離脱基にふくまれるアルキル基、もしくは複素環基は、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等の置換基で更に置換されていてもよい。

【0033】

一般式(1)において、 m は1又は2を表す。 m が2の場合、前記 R^1 及び前記 L は、それぞれ同一でも異なってもよい。

一般式(1)において、 n は1又は2を表す。一般式(1)で表されるアニリド誘導体は発色性の点から、OH基の $-NH-C(=O)-CH(L)-C(=O)-R^1$ に対する導入位置が、 m が1で n が1の場合、オルト位であることが好ましく、 m が1で n が2の場合、OH基の何れか1つがオルト位であることが好ましい。また、 m が2で n が1の場合、何れか一方の $-NH-C(=O)-CH(L)-C(=O)-R^1$ に対してオルト位であることが好ましく、 m が2で n が2の場合、何れか一方の $-NH-C(=O)-CH(L)-C(=O)-R^1$ に対して、OH基の何れか1つがオルト位であることが好ましい。

【0034】

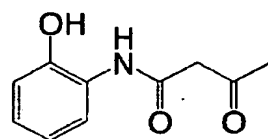
一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ は更に置換基で置換されていてもよく、該置換基としては、 $R^2 \sim R^4$ で挙げた基が挙げられる。

【0035】

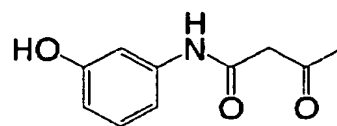
以下に本発明の一般式(1)で表されるアニリド誘導体の代表的な具体例として、例示化合物: 1-1 ~ 1-36 を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0036】

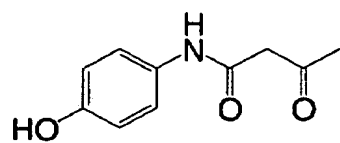
【化6】



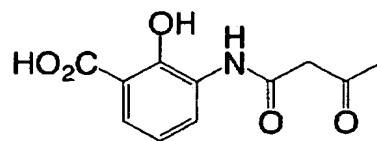
1-1



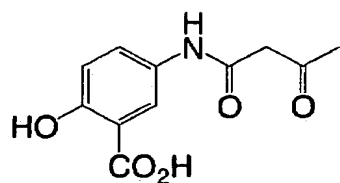
1-2



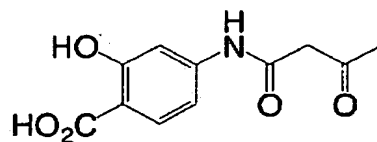
1-3



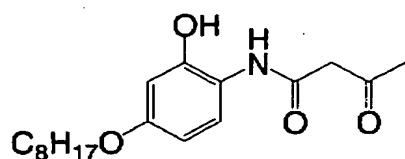
1-4



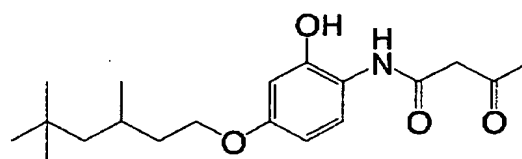
1-5



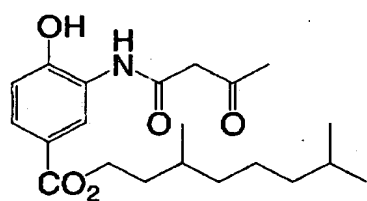
1-6



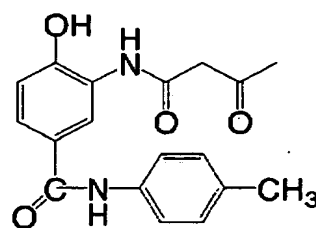
1-7



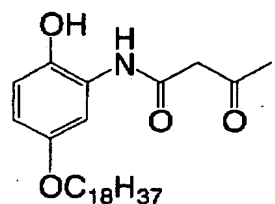
1-8



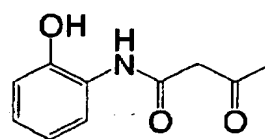
1-9



1-10



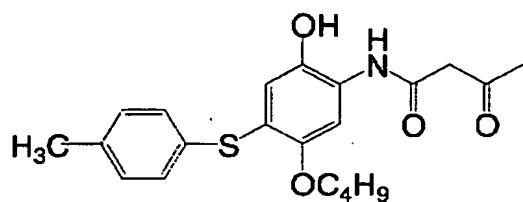
1-11



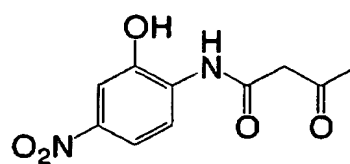
1-12

【0037】

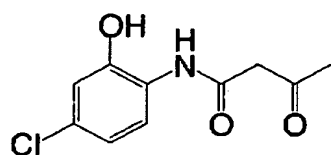
【化7】



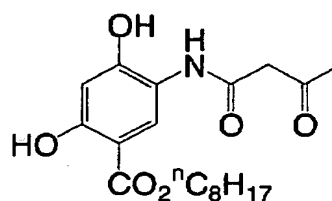
1-13



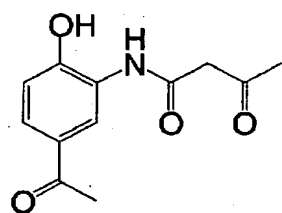
1-14



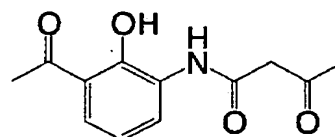
1-15



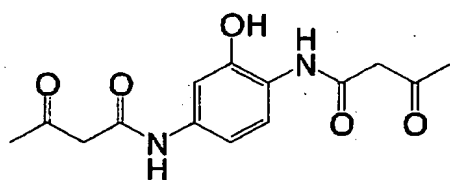
1-16



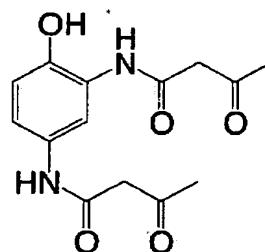
1-17



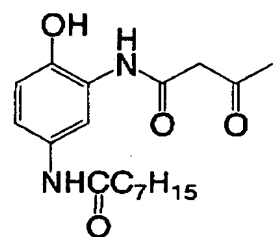
1-18



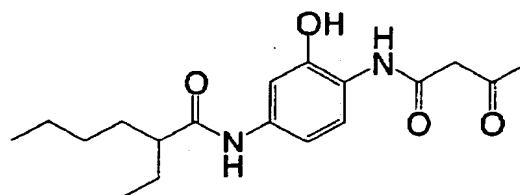
1-19



1-20



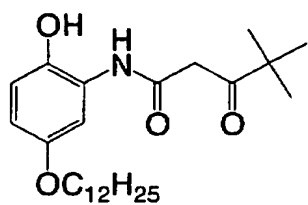
1-21



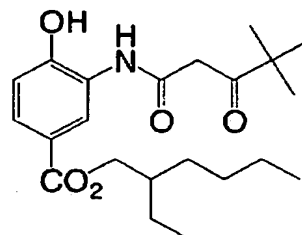
1-22

【0038】

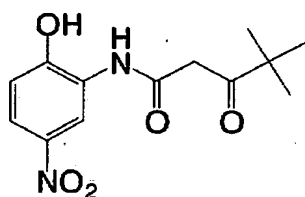
【化 8】



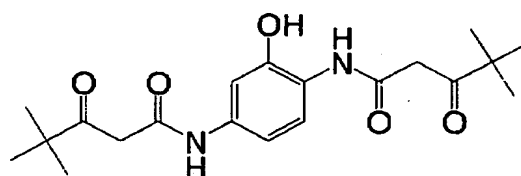
1-23



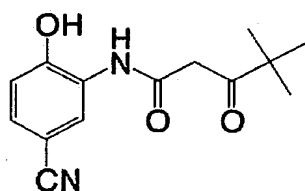
1-24



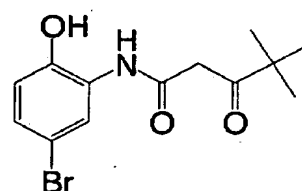
1-25



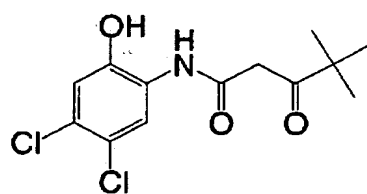
1-26



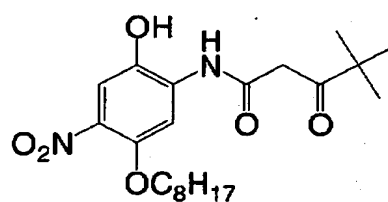
1-27



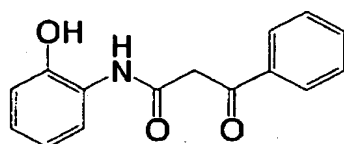
1-28



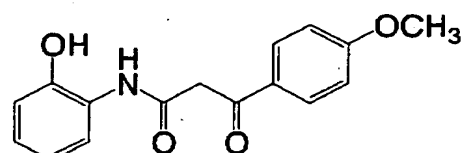
1-29



1-30



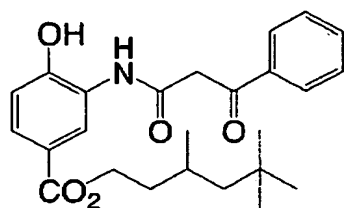
1-31



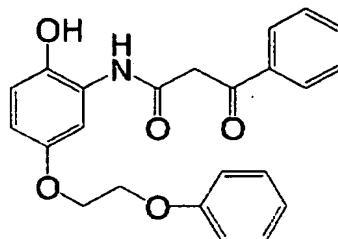
1-32

【0039】

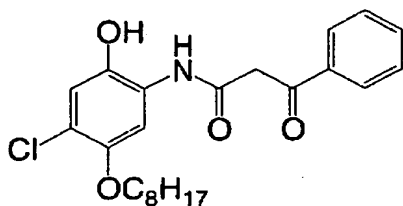
【化9】



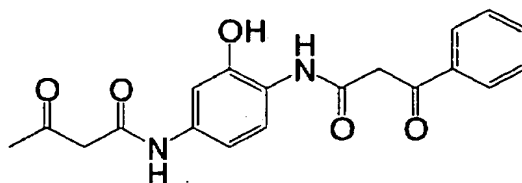
1-33



1-34



1-35



1-36

【0040】

これら一般式(1)で表されるアニリド誘導体は公知の方法で合成できる。以下に例として例示化合物: 1-8の合成例を示す。

【0041】

室温で2-ヒドロキシ-4-(3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ)アニリン 11.3 g をアセトニトリル 50 ml に溶解し、ジケテン 4.2 g を加えた。そのまま5時間反応させた後、溶媒を減圧下で留去しシリカゲルカラムを用いて精製した。更にヘキサンを加え結晶化させることにより、目的物 6.0 g (収率 40%) を得た。

得られた化合物の¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

δ H (CDCl₃): 9.6 (1H)、8.9 (1H)、6.9 (1H)、6.6 (1H)、6.5 (1H)、4.0 (2H)、3.6 (2H)、2.4 (3H)、1.8-1.6 (3H)、1.3-1.1 (2H)、1.0 (3H)、0.9 (9H)

【0042】

これら一般式(1)で表されるアニリド誘導体は単独で用いてもよいし、2種

以上併用することもできる。これらアニリド誘導体の添加量は、発色性及び塗布適性の点で、感熱記録層中に $0.02 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲で用いられることが好ましく、効果の点から $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の範囲で用いられることがより好ましい。

また、本発明における一般式(1)で表されるアニリド誘導体と共に、従来公知のカプラー化合物を併用して用いてもよい。この場合一般式(1)で表されるアニリド誘導体を含めたカプラー化合物の使用量は、後述するジアゾ化合物1モルに対して1～30モルの範囲であることが好ましい。

【0043】

本発明における一般式(1)で表されるアニリド誘導体、及び従来公知のカプラー化合物は、その他の成分とともに水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化物として用いることもできる。固体分散方法及び乳化方法に関しては特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。これらの方法の詳細については、特開昭59-190886号、特開平2-141279号、特開平7-17145号公報に記載されている。

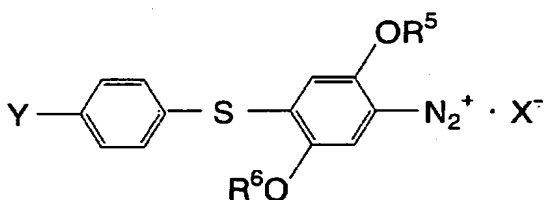
【0044】

本発明の感熱記録材料は、ジアゾ化合物が下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【0045】

【化10】

一般式(2)



【0046】

一般式(2)中、Yは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又

はアリールオキシ基を表す。 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立にアルキル基を表す。 X^- は酸アニオンを表す。

【0047】

次に一般式(2)で表されるジアゾ化合物について詳細に述べる。

一般式(2)において、Yで表されるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子等が挙げられ、効果の点から塩素原子、フッ素原子が好ましい。

一般式(2)において、Yで表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、効果の点からメチル基、エチル基が好ましい。

【0048】

一般式(2)において、Yで表されるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、効果の点からメトキシ基、エトキシ基が好ましい。

一般式(2)において、Yで表されるアリールオキシ基としては、フェノキシ基、メトキシフェノキシ基、クロロフェノキシ基等が挙げられ、効果の点からフェノキシ基が好ましい。

【0049】

一般式(2)において、 R^5 、 R^6 で表されるアルキル基としては、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、s-ペンチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、効果の点からプロピル基、ブチル基、ペンチル基が好ましい。また、 R^5 、 R^6 としては、置換アルキル基としてアリル基も好適に用いられる。 R^5 、 R^6 の総炭素数は6以上が好ましく、より好ましくは8以上である。

【0050】

一般式(2)において、 X^- で表される対アニオンとしては、ポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン等が挙げられ、水溶性が低く、有機溶剤に可溶な点からテトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イ

オンが好ましい。

【0051】

一般式(2)で表されるジアゾ化合物は特開平7-96671号に記載の化合物を含む。融点は30～200℃の範囲のものが好ましいが、取り扱いやすさの点から50～150℃の範囲のものが好ましい。

【0052】

本発明においてジアゾ化合物は、感熱記録層中に0.02～3 g/m²の範囲で用いられ、効果の点から好ましくは0.1～2 g/m²の範囲で用いられる。

本発明においてジアゾ化合物はマイクロカプセルに内包させることが保存性の観点から好ましい。マイクロカプセル化の方法に関しては特に限定されるものではなく、ゼラチン、ポリウレア、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、メラミン等の壁材を用いて従来公知の方法でカプセル化することができる。本発明においては壁材がポリウレタン及び／又はポリウレアを構成成分として含むことが好ましい。マイクロカプセル化の方法の詳細については特開平2-141279号公報に記載されている。

また、カプセル化時、ジアゾ化合物の分散溶媒として高沸点有機溶媒を使用してもよい。この有機溶媒に関しては特に限定されるものではなく、フタル酸アルキル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪族エステル、トリメシン酸エステル等従来公知のものを使用することができる。詳細については特開平7-17145号公報に記載されている。

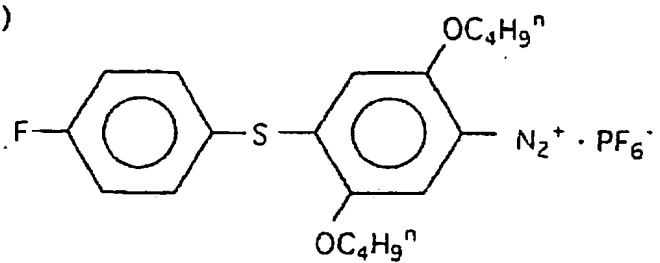
【0053】

以下に本発明の一般式(2)で表されるジアゾ化合物の具体例として、例示化合物: 2-1～2-10を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

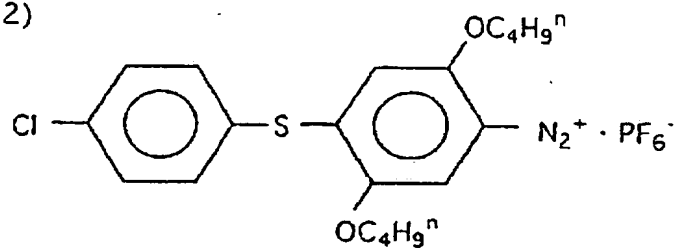
【0054】

【化 11】

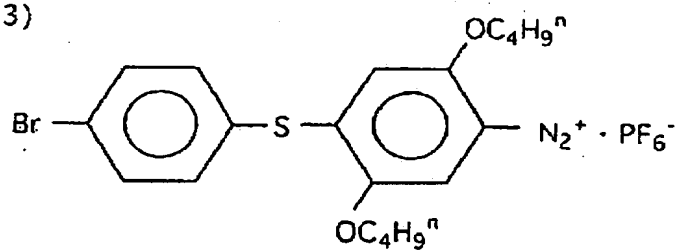
(2-1)



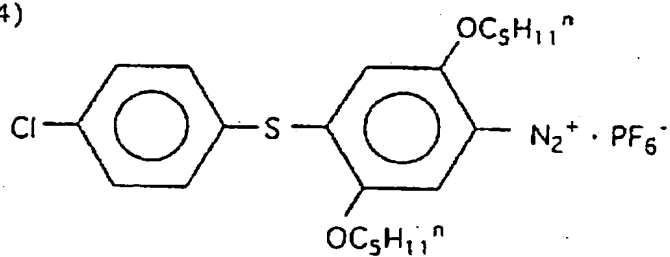
(2-2)



(2-3)

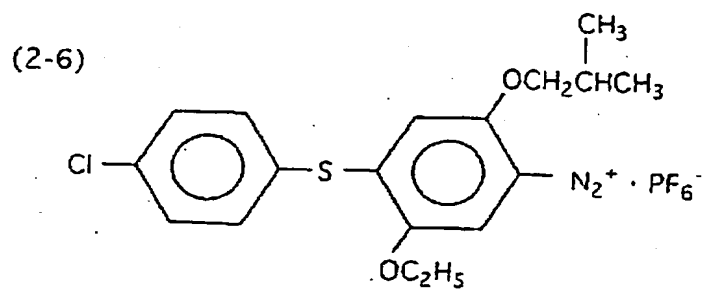
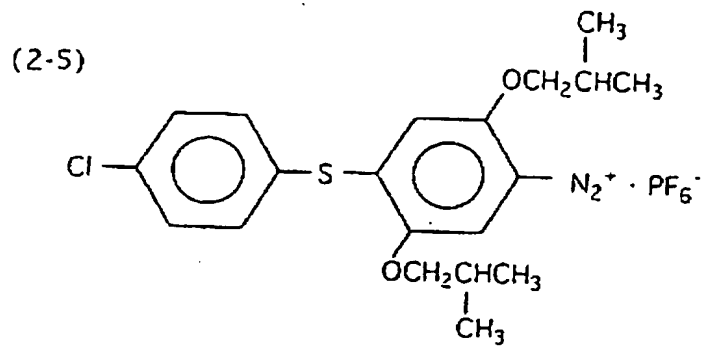


(2-4)



【0055】

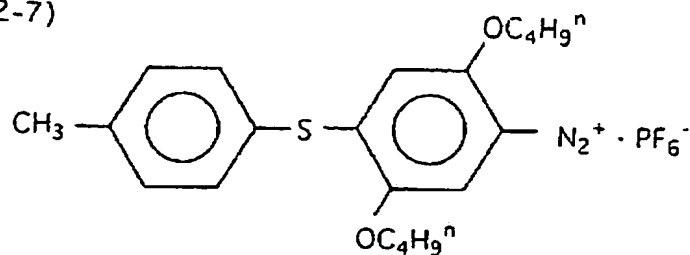
【化 12】



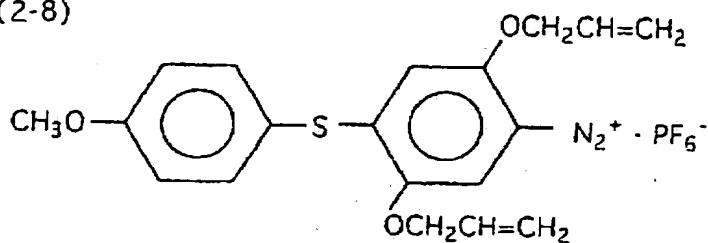
【0056】

【化13】

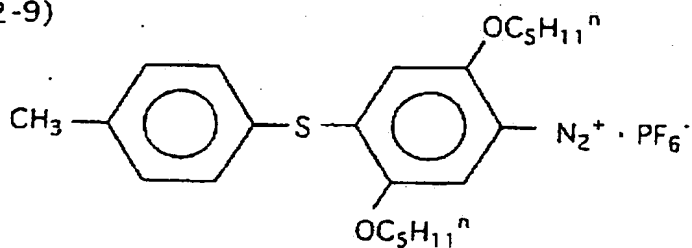
(2-7)



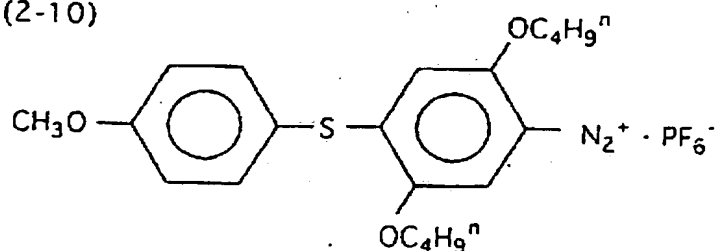
(2-8)



(2-9)



(2-10)



【0057】

本発明においては熱現像時に系を塩基性にしカップリング反応を促進する目的で、本発明の一般式(1)で表されるアニリド誘導体以外に第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の塩基性物質を併用することが好ましい。

【0058】

これらの塩基性物質の具体例としては、N, N' -ビス (3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス [3- (p-メチルフェノキシ) -2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' -ビス [3- (p-メトキシフェノキシ) -2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' -ビス (3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス [3- (β -ナフトキシ) -2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N-3- (β -ナフトキシ) -2-ヒドロキシプロピル-N' -メチルピペラジン、1, 4-ビス { [3- (N-メチルピペラジノ) -2-ヒドロキシ] プロピルオキシ } ベンゼンなどのピペラジン類、N- [3- (β -ナフトキシ) -2-ヒドロキシ] プロピルモルホリン、1, 4-ビス [(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ) プロピルオキシ] ベンゼン、1, 3-ビス [(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ) プロピルオキシ] ベンゼンなどのモルホリン類、N- (3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン、4-ヒドロキシ安息香酸2-N-メチル-N-ベンジルアミノエチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸2-N, N-ジ-n-ブチルアミノエチルエステル、4- (3-N, N-ジブチルアミノプロポキシ) ベンゼンスルホンアミド、4- (2-N, N-ジブチルアミノエトキシカルボニル) フェノキシ酢酸アミド等が挙げられる。これらの詳細については、特開昭57-123086号、特開昭60-49991号、特開昭60-94381号、特願平7-228731号、特願平7-235157号、特願平7-235158号等に記載されている。これらの塩基性物質は、単独でも2種以上併用でも用いることができる。

本発明において塩基性物質の使用量については、特に限定されるものではないが、ジアゾ化合物1モルに対して1~30モルの範囲で使用する事が好ましい。

【0059】

本発明においては、一般式(1)で表されるアニリド誘導体の他にも発色反応を促進させる目的のために発色助剤を加えることができる。これらの発色助剤と

してはフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、カプラー化合物、或いは塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、既述のマイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果高い発色濃度が得られるものと考えられる。

【0060】

本発明の記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）やエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物を用いることができる。これらの詳細については特開平7-223368号等に記載されている。また、この他にも必要に応じて各種の有機又は無機顔料、各種安定化剤、酸化防止剤、紫外線透過率調整機能を有する化合物などを添加することもできる。

【0061】

本発明において使用できるバインダーとしては、特に限定されるものではなく、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、スチレン、アクリル酸共重合体等、従来公知のバインダーを使用することができる。詳細については特開平2-141279号公報に記載されている。

【0062】

本発明の記録材料は、ジアゾ化合物、一般式（1）で表されるアニリド誘導体、及びその他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して固形分 $2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の感熱記録層を設けることが好ましい。

【0063】

本発明の記録材料においては、ジアゾ化合物、一般式（1）で表されるアニリド誘導体などが上記方法に記したように同一層に含まれていてもよいし、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特開昭61-54980号明細書等に記載した中間層を設けた後、感熱記録層を塗布する

こともできる。

【0064】

本発明に用いられる支持体としては、従来公知の支持体を用いることができる。具体的には、中性紙、酸性紙、再生紙、ポリオレフィン樹脂ラミネート紙、合成紙、ポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム等が挙げられ、これら単体で、あるいは貼り合わせて用いることができる。支持体の厚みとしては、 $20 \sim 200 \mu$ のものが好ましい。

【0065】

本発明の感熱記録材料は多色感熱記録材料に使用することができる。本発明の材料は、このような光定着型多色感熱記録材料に用いることによって、地肌の生保存性が改良され、発色濃度に優れた黄発色性を有するという本発明の効果を顕著に発揮する。

【0066】

この多色感熱記録材料（感光感熱記録材料）については、特開平4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-247447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号、同5-34860号等に記載されている。具体的には異なる色相に発色する感熱記録層を積層することにより得ることができる。層構成としては特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なる2種のジアゾ化合物をそれぞれのジアゾ化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカップラー化合物を組み合わせた感熱記録層2層（B層、C層）と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料が好ましい。すなわち、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む第1の感熱記録層（A層）、極大吸収波長 $360 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカップラー化合物を含有する第2の感熱記録層（B層）、極大吸収波長 $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカップラー化合物を

含有する第3の感熱記録層（C層）とするものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0067】

この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第3の感熱記録層（C層）を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカップラー化合物とを発色させる。次に $400 \pm 20 \text{ nm}$ の光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾ化合物を分解させたのち、第2の感熱記録層（B層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾ化合物とカップラー化合物とを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。さらに $360 \pm 20 \text{ nm}$ の光を照射してB層に含まれているジアゾ化合物を分解して、最後に第1の感熱記録層（A層）が発色する十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【0068】

本発明の記録材料に画像を形成する場合、下記の方法を用いることが出来る。1つは、原稿を用いて露光して潜像を形成せしめた後、この像形成部以外に光照射を行うことにより定着させる方法、もう1つは、熱ペン、サーマルヘッド等の熱により発色画像を得た後、画像部以外を光照射することにより定着させる方法である。いずれの方法も好ましく用いることが出来る。露光用光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられ、この発光スペクトルが記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルにはほぼ一致していることが、像形成部以外を効率良く光定着させることができて好ましい。また、材料を加熱して現像する工程において、加熱手段としては、熱ペン、サーマルヘッド、赤外線、高周波、ヒートブロック、ヒートローラー等を用いることができる。

【0069】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

(実施例 1)

〔カプセル液 A の調製〕

酢酸エチル 19 g に明細書中で具体例として記載したジアゾ化合物（例示化合物：2-7）2.8 g、トリクレジルフォスフェート 10 g を添加して均一に混合した。次いでこの混合液に壁剤としてタケネート D-110N（武田薬品工業製）7.6 g を加えて均一に混合し、I 液を得た。

次に、フタル化ゼラチンの 8 質量%水溶液 46.1 g、水 17.5 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの 10%水溶液 2 g の混合液に上記 I 液を添加し、40℃、10000 r. p. m. で 10 分間乳化分散した。得られた乳化物に水 20 g を加えて均一化した後、攪拌しながら 40℃で 3 時間カプセル化反応を行わせてカプセル液 A を得た。カプセルの粒径は 0.44 μ m であった。

【0070】

〔カップリング成分／塩基乳化液 B の調製〕

酢酸エチル 8 g に明細書中で具体例として記載したアニリド誘導体（例示化合物：1-9）2.4 g、4-ヒドロキシ安息香酸 2-エチルヘキシルエステル 3.2 g、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2-エチルヘキサン 2.5 g、4,4'-（m-フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール 3.5 g、トリクレジルフォスフェート 0.64 g、及びマレイン酸ジエチルエステル 0.32 g を溶かし II 液を得た。

次に、石灰処理ゼラチンの 15 質量%水溶液 32 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 10%水溶液 5 g、水 30 g を 40℃で均一に混合した中に II 液を添加しホモジナイザーを用いて 9000 r. p. m. で 10 分間乳化分散した。得られた乳化物を 40℃で 2 時間攪拌して酢酸エチルを除いた後、揮散した酢酸エチルと水の質量を加水により補い、カップリング成分／塩基乳化液 B を得た。

【0071】

〔塗布液 C の調液〕

カプセル液 A 6 g、水 4.4 g、石灰処理ゼラチンの 15 質量%水溶液 1.9 g を 40℃で均一に混合した後、カプラー化合物／塩基乳化液 B 8.3 g を添加し、均一に混合し、感熱記録層塗布液 C を得た。

〔保護層塗布液Dの調液〕

ポリビニルアルコール（重合度1700、鹸化度88%）10質量%水溶液32g、水36gを均一に混合し保護層塗布液Dを得た。

【0072】

〔塗布〕

上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、ワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dの順に、順次塗布と50℃での乾燥を行い、目的のジアゾ感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は、各々6.4g/m²、1.05g/m²であった。

【0073】

〔発色および定着の試験〕

京セラ株式会社製サーマルヘッド（KST型）を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが40mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決めジアゾ感熱記録層に熱印字し、画像を得た後、発光中心波長が420nm、出力40Wの紫外線ランプを用いて15秒間全面光照射した。マクベス濃度計にて、得られた試料の発色部の濃度を測定した。その結果を表1に示す。

【0074】

〔生保存性の試験〕

記録前の感熱記録材料を60℃で、30%RHの条件下72時間強制保存した。強制保存前、及び強制保存後の感熱記録材料の地肌部の濃度を測定した。その結果を表1に示す。

【0075】

（実施例2）

実施例1における〔カップリング成分／塩基乳化液Bの調製〕において、アニリド誘導体として用いた例示化合物：1-9を、例示化合物：1-8に変更した以外実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0076】

(実施例 3)

実施例 1 における〔カップリング成分／塩基乳化液 B の調製〕において、アニリド誘導体として用いた例示化合物：1-9 を、例示化合物：1-13 に変更した以外実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0077】

(実施例 4)

実施例 1 における〔カップリング成分／塩基乳化液 B の調製〕において、アニリド誘導体として用いた例示化合物：1-9 を、例示化合物：1-24 に変更した以外実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0078】

(比較例 1)

実施例 1 における〔カップリング成分／塩基乳化液 B の調製〕において、アニリド誘導体として用いた例示化合物：1-9 を、3-オキソブタン酸 2, 5 ジメトキシ-4-クロロアニリドに変更した以外実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0079】

(比較例 2)

実施例 1 における〔カップリング成分／塩基乳化液 B の調製〕において、アニリド誘導体として用いた例示化合物：1-9 を、3-オキソブタン酸 2, 5 ジヘプチルオキシアニリドに変更した以外実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

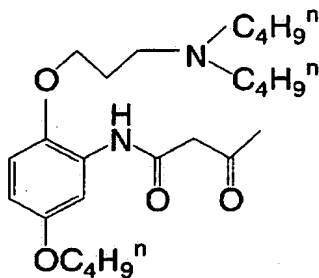
【0080】

(比較例 3)

実施例 1 における〔カップリング成分／塩基乳化液 B の調製〕において、アニリド誘導体として用いた例示化合物：1-9 を、下記アニリド誘導体 1-37 に変更した以外実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0081】

【化14】



1-37

【0082】

【表1】

	発色濃度	地肌濃度	
		保存前	保存後
実施例1	1.3	0.07	0.15
実施例2	1.5	0.07	0.12
実施例3	1.2	0.08	0.13
実施例4	1.1	0.07	0.11
比較例1	1.2	0.12	0.20
比較例2	0.8	0.07	0.10
比較例3	0.9	0.07	0.16

【0083】

表1から明らかなように、本発明の一般式(1)で表されるアニリド誘導体を用いた黄発色型の感熱記録材料は、発色濃度が高く、地肌部の保存性に優れることがわかる。

【0084】

【発明の効果】

本発明の感熱記録材料は、記録前の地肌の保存性(生保存性)が改良され、発色性に優れた黄発色型のジアゾ感熱記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

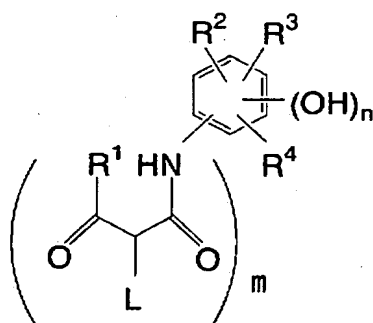
【課題】 記録前の地肌の保存性（生保存性）が改良され、発色性に優れた黄発色型のジアゾ感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、ジアゾ化合物と、該ジアゾ化合物と反応して発色するカップラー化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、

前記カップラー化合物として下記一般式（1）で表されるアニリド誘導体又はその互変異性体の少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録材料。

【化1】

一般式（1）



（式中、R¹はアルキル基又はアリール基を表す。R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アシルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、アリールチオ基又はアルキルチオ基を表す。Lはジアゾ化合物とカップリングする際に離脱可能な基を表す。mは1又は2を表す。nは1又は2を表す。）

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 2 9 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社